

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 2 7 日  
Date of Application:

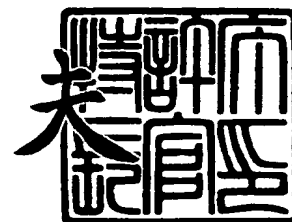
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 4 3 8 7 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 4 3 8 7 0 ]

出      願      人                      東京応化工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 2 8 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOA-14380

【提出日】 平成14年11月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027  
G03F 7/004  
G03F 7/038 601  
G03F 7/039 601  
G03F 7/11  
C07C303/00  
C07C309/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 中村 悦子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 脇屋 和正

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層レジストプロセス用下層膜形成材料およびこれを用いた配線形成方法

### 【特許請求の範囲】

【請求項１】 基板上に配線層を高い精度で形成するための最終レジストパターンとなる下層膜と中間層膜とホトレジスト上層膜とを少なくとも有してなる多層レジストプロセスを構成する前記下層膜の形成材料であって、

所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項 2】 前記樹脂成分が、少なくとも下記一般式（1）

【化 1】



(式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項3】 前記スルホン酸残基を生じさせるために印加される所定のエネルギーが80℃以上の熱であることを特徴とする請求項1に記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項4】 前記一般式（1）の置換基Yが $-\text{SO}_3\text{R}_1$ もしくは $-\text{SO}_3\text{R}_2^+$ （式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は1価の有機基）であることを特徴とする請求項2または3に記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項5】 前記有機基R<sub>1</sub>が、炭素原子数1～10のアルキル基、ある

いはヒドロキシアルキル基のなかから選ばれる 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

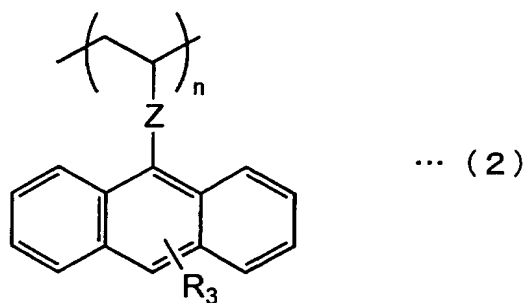
【請求項 6】 前記有機基  $R_2$  が、アルカノールアミン、およびアルキルアミンの中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項 7】 前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分が、前記請求項 4～6 のいずれかに記載の樹脂成分と、アクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項 8】 前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分が、

前記請求項 3～6 のいずれか一つに記載の樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂に対して、下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、 $n$  は 1 以上の整数を表し、 $R_3$  は水素原子、フッ素原子、水酸基、カルボキシル基、炭素原子数 1～5 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 1～5 のアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも 1 種であり、 $Z$  は炭素原子数 1～10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖である。)

で表される繰り返し単位を共重合させた共重合体もしくは前記一般式 (2) で表される繰り返し単位を有する樹脂化合物を混合させた混合樹脂からなる樹脂成分

であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項 9】 さらに架橋剤を含有していることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料。

【請求項 1 0】 基板上に、前記請求項 1 から 9 のいずれかに一つに記載の多層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いて、レジスト下層膜を形成する下層膜形成工程と、

前記下層膜上にシリコン酸化膜材料を用いてレジスト中間層膜を形成する中間層膜形成工程と、

前記中間層膜上にホトレジスト上層膜を形成し、このホトレジスト上層膜に露光および現像処理を施して、所定のレジストパターンを形成する上層レジストパターン形成工程と、

前記上層レジストパターンに覆われていない前記中間層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する中間層パターン形成工程と、

前記中間層パターンをマスクとして該マスクに覆われていない前記下層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する下層レジストパターン形成工程と、

前記下層パターンをマスクとして、前記基板上的層間絶縁層をエッチングして所定の配線パターンを形成する配線パターン形成工程と、

前記配線パターン形成後の基板に残留する前記下層パターンをレジスト剥離液により除去する下層パターン除去工程と、  
を含むことを特徴とする配線形成方法。

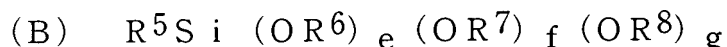
【請求項 1 1】 前記下層パターン形成工程に用いられる前記レジスト剥離液が少なくとも水溶性アミン、および第 4 級アンモニウム水酸化物の中から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 0 に記載の配線形成方法。

【請求項 1 2】 前記水溶性アミンが、アルカノールアミン、およびアルキルアミンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の配線形成方法。

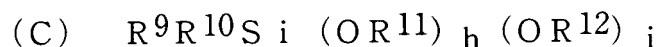
【請求項 1 3】 前記中間層を形成するためのシリコン酸化膜材料として、



(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , および  $R^4$  は、それぞれ独立に炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ , および  $d$  は、 $0 \leq a \leq 4$ ,  $0 \leq b \leq 4$ ,  $0 \leq c \leq 4$ ,  $0 \leq d \leq 4$  であって、かつ  $a + b + c + d = 4$  の条件を満たす整数である。) で表される化合物、



(式中、 $R^5$  は水素原子あるいは炭素数 1～4 のアルキル基、 $R^6$ ,  $R^7$ , および  $R^8$  は、それぞれ炭素数 1～3 のアルキル基またはフェニル基、 $e$ ,  $f$ , および  $g$  は、 $0 \leq e \leq 3$ ,  $0 \leq f \leq 3$ ,  $0 \leq g \leq 3$  であって、かつ  $e + f + g = 3$  の条件を満たす整数である。) で表される化合物、および



(式中、 $R^9$  および  $R^{10}$  は水素原子あるいは炭素数 1～4 のアルキル基、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、それぞれ炭素数 1～3 のアルキル基またはフェニル基、 $h$  および  $i$  は、 $0 \leq h \leq 2$ ,  $0 \leq i \leq 2$  であって、かつ  $h + i = 2$  の条件を満たす整数である。) で表されるスピノングラス材料から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を加水分解させたものを、用いることを特徴とする請求項 10 から 12 のいずれか 1 つに記載の配線形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、配線形成のためのリソグラフィーに用いるホトレジスト層を少なくとも有機膜からなる下層膜と中間層膜とホトレジスト上層膜とからなる多層構成とすることによりレジストのパターン精度を高めることを特徴とする多層レジストプロセスに好適な下層膜形成材料と、この下層膜形成材料を用いた配線形成方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、多層レジストのパターニングにおける最終パターンとなる下層膜としての特性に優れるばかりでなく、使用後の除去が容易で、除去処理による基板への悪影響がなく、それによって、基板のリワーク処理を可能にする多層レジストプロセス用下層膜形成材料およびこれを用いた配線形成方法に関するものである。



**【0002】****【従来の技術】**

周知のように、半導体基板は、シリコンウェハーなどの基板上に誘電体層（絶縁体層）が積層されてなるもので、この半導体基板の前記誘電体層中にパターン化された導体層（配線層）が形成されることによって、半導体配線構造が構成される。

**【0003】**

前記配線層の形成には、大きく2通りの方法が用いられている。一つ目の方法では、前記誘電体層の上に導体層を均一に形成し、この導体層の上にホトレジストを形成し、このホトレジストにパターン光を照射（露光）し現像することによりレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、エッチング処理により前記導体層をパターンニングして配線層を形成し、前記レジストパターンを除去した後、さらに誘電体層を積層することによって、誘電体層中に配線層を構成する。

**【0004】**

二つ目の方法では、前記誘電体層の上にホトレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、エッチング処理により前記誘電体層中に配線溝（トレンチ）を形成し、前記レジストパターンを除去した後、配線溝中に導体材料を埋め込み、その上に誘電体層を積層することによって、半導体配線構造が形成される。

**【0005】**

なお、配線構造を多層化する場合は、前記各方法における配線層の形成工程を繰り返して複数の配線層を積層することになるが、各配線層形成工程の間に、ビア配線形成工程が必要となる。このビア配線形成工程は、下部配線層と上部配線層との間の層間絶縁層となる誘電体層にビアホールを形成し、このビアホールに、導体材料を気相法により堆積、もしくは導体材料を埋め込んで、下部配線層と上部配線層とを電氣的に接続するビア配線を形成する工程である。

**【0006】**

前述のような配線構造を有するデバイスでは、高集積化は恒常的な課題であり

、配線のより微細化が要求されている。配線の微細化には、リソグラフィー用のホトレジストのパターン解像性の向上と、露光によって得られたレジストパターンをマスクとしたエッチングによる配線層あるいは配線溝のパターン解像性の向上とが必要となる。レジスト層の膜厚が薄ければ薄いほど、露光装置と配線パターンマスクとを用いたレジストへのパターン転写の精度を高めることができる。一方、レジスト層の膜厚が薄いと、レジストパターンをマスクとした下層のエッチング工程において、レジスト層のレジスト耐性を維持することが難しくなり、エッチングによる配線層もしくは配線溝の解像性に悪影響がでやすい。レジスト耐性を高めるためには、膜厚が厚い方が好ましい。このように、ホトレジストを用いたリソグラフィー精度を高めるためには、ホトレジストの膜厚の設定に、二律背反的な要求が生じる。かかる問題を解決して、ホトレジストを用いたリソグラフィー精度を高める技術として、多層レジストを用いた配線形成方法が提供されている（例えば、特許文献1）。

#### 【0007】

この技術、すなわち、多層レジストプロセスは、レジストを単層ではなく、多層構造とすることによって、（1）マスクから最初にパターンを転写される最上層ホトレジスト膜を薄くしてリソグラフィーにおける分解能と焦点深度とを共に改善し、（2）前記最上層膜の下に、薄膜干渉効果が少なくエッチングに対する耐性の高い反射防止膜等を多層に形成し、パターン転写精度が高く、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンを得る技術である。この技術では、まず、基板上に複合反射防止膜を形成する。この複合反射防止膜は、例えば、炭素膜とシリコン酸化膜とから構成され、必要に応じて、これらの間に窒化ケイ素バリア層を設けてなる多層膜である。この多層膜の上に膜厚の薄いホトレジスト上層膜を形成する。その後、ホトレジスト上層膜にリソグラフィーにより配線パターンを転写し、上層レジストパターンを形成する。次に、得られた上層レジストパターンをマスクとして、中間層であるシリコン酸化膜をエッチング加工して、前記パターンを転写する。続いて、前記上層レジストパターンと中間層パターンとをマスクとして、下層膜である炭素膜をエッチング加工して、配線パターンを転写する。最後に前記上層レジストパターンと中間層パターンとを除去することによ

って、耐ドライエッチング性が良好で、パターン転写精度の高い炭素膜（下層膜）パターンが得られる。この下層膜パターンである炭素膜パターンをマスクとして、基板をパターンに従ってエッチングする。

#### 【0008】

ところで、前記多層レジストの内、最後に残った下層膜（炭素膜）パターンは、その下部の導体層あるいは誘電体層のエッチング加工によるパターンニングが終了した時点で、何らかの手段により除去しなければならない。特許文献1では、 $O_2$ プラズマアッシングにより除去している。

#### 【0009】

周知のように、半導体配線構造においては、配線層を覆って他の配線層との間を電氣的に隔離している誘電体層は、配線層の電氣的特性に影響を与えないために、できるだけ低誘電率であることが必要である。その誘電体の誘電率の低さの程度は、具体的には、誘電率  $k$  が 3.0 以下とすることが必要とされている。ところが、このような低誘電率材料は、 $O_2$ プラズマアッシングに対する耐性が低く、 $O_2$ プラズマに曝されることによって、容易に表面が劣化したり、誘電率が増加したりする。

#### 【0010】

このような低誘電体層を用いた半導体基板に前記従来の多層レジストからなるレジストパターンを形成して、配線層を形成した場合、基板上の下層膜を除去するために用いた  $O_2$ プラズマアッシングによって誘電体層が浸食されたり、その誘電率が増加してしまうという劣化が生じやすく、その結果、配線層の電氣的特性に悪影響が生じるという問題点がでてくる。

#### 【0011】

また、半導体配線構造体の製造においては、前述のように、半導体上に配線層をエッチングにより形成したり、埋め込み配線層用の配線溝を形成するために、ホトレジストや下層膜のリソグラフィーによるパターンニングが行われる。このリソグラフィー工程の制御因子には、露光光を発生するステッパーにおける電流値、電圧値の制御や、レンズの焦点位置の調整、ホトマスクの精度や、その取り付け位置精度、さらにはホトレジスト組成物の塗布特性や硬化特性など多くの因子

が存在し、これらの制御因子が何らかの原因により変動して、パターニングが不良となり、リソグラフィー工程をやり直さなければならない場合が発生する。そのような場合には、半導体基板を廃棄し、新たな半導体基板を使用することは、資源の無駄であり、環境への悪影響もある。したがって、かかる製造工程では、不十分なリソグラフィーが行われたことが判明した時点で、基板上に残っているレジストを除去して半導体基板を回収する必要がある。このような半導体基板の再生、回収工程における不良レジストの除去処理はリワーク処理と呼称されており、半導体配線構造体の製造における経済性を考える場合には、重要な処理工程である。このようなリワーク処理という観点から前記従来の下層膜を検討すると、従来の下層膜は、その除去に $O_2$ プラズマアッシングを用いなければならず、リワーク処理後の半導体基板の特性が劣化しやすいという問題点があり、適当ではない。

#### 【 0 0 1 2 】

さらに、前述のように配線層を支持する層間絶縁層に低誘電体層を用いる場合にしばしば発生するポイズニング (poisoning) と呼称される現象が、レジストパターンの形成工程において、最近、問題になっており、その解決が求められている。

#### 【 0 0 1 3 】

前述のようなポイズニング現象は、層間絶縁層に低誘電体層を用いた場合に生じやすく、しかも、前記従来の下層膜材料では、抑止することができない。したがって、低誘電体層を用いた配線構造形成プロセスにおいて、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止することのできる下層膜材料の開発が望まれているのが、現状である。

#### 【 0 0 1 4 】

ところで、ホトレジスト層が実質的に多層 (2 層) 構成となる技術に、前記多層レジストを用いる技術とは別に、露光光の反射防止を目的とした下層膜をレジスト層の下に設ける技術が知られている。この下層膜は、露光光の吸収特性が高い樹脂組成物から構成されており、上層レジストのパターニング光を吸収して基板面に到達するのを防止することにより、露光光の反射光が生じないようにする

役割を果たす。もし、この反射防止膜がO<sub>2</sub>プラズマアッシングを用いずに除去でき、しかもポイズニングによるレジスト膜への悪影響を抑止できるのであれば、前述の多層レジストを用いた配線形成方法における問題点を解決できることになる。

#### 【0015】

前記反射防止膜の材料としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、イミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含有する樹脂組成物が提案されている（特許文献2）。

#### 【0016】

また、スルホン酸エステルを含む特定の置換基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーを含有してなる光吸収性ポリマーが開発され（特許文献3）、この光吸収性ポリマーと溶剤とを含有してなる反射防止膜形成材料が提案されている（特許文献4）。

#### 【0017】

前記特許文献2に開示の反射防止膜材料は、樹脂成分として、イミノスルホネート基を有する重合体を用いられており、この樹脂成分は、ホトレジスト用の剥離液に不溶である。したがって、この特許文献2に開示の技術では、上層のホトレジストパターンを剥離液にて除去した後、残った下層膜をO<sub>2</sub>プラズマアッシングを施して除去している。

#### 【0018】

また、前記特許文献3および4に開示の樹脂成分もまた、ホトレジスト用剥離液に対して不溶であり、やはり、ホトレジストパターンを剥離液にて除去した後に、残った下層膜をO<sub>2</sub>プラズマアッシングにより除去している。

#### 【0019】

したがって、従来の反射防止膜を多層レジストの下層膜に転用しても、下層膜の除去に伴う問題点の解決を図ることはできない。

#### 【0020】

##### 【特許文献1】

特開平10-92740号公報

**【特許文献 2】**

特開平 1 0 - 3 1 9 6 0 1 号公報

**【特許文献 3】**

特表 2 0 0 0 - 5 1 2 3 3 6 号公報

**【特許文献 4】**

特表 2 0 0 0 - 5 1 2 4 0 2 号公報

**【0 0 2 1】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、前記従来の多層レジストの下層膜材料における問題点に鑑みてなされたもので、本発明の課題は、ホットレジスト現像液に対する耐性に優れ、パターンニング特性も良く、また、アルカリ性化合物に耐性があり、ポイズニングによるレジストパターンへの悪影響を抑止することができ、さらに、使用後の除去をホットレジスト剥離液にて行うことができ、基板のリワーク処理も容易とする多層レジスト下層膜材料を提供することにある。本発明は、さらに、前記下層膜材料を用いた多層レジストによる配線形成方法を提供することも課題とする。

**【0 0 2 2】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記従来の問題点を解決するために、鋭意、実験検討を重ねたところ、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させて下層膜材料を構成すれば、前記従来の問題点を解決可能とする良好な作用および効果が得られることを知るに至った。

**【0 0 2 3】**

すなわち、前述のような下層膜材料を用いて、所定のエネルギーを印加して下層膜を形成すれば、形成された下層膜の成分樹脂の末端基はスルホン酸基化されており、このスルホン酸基が末端基になることによって、下層膜は、水溶性アミンや第 4 級アンモニウム水酸化物に相溶性を持つことになる。これら水溶性アミンや第 4 級アンモニウム水酸化物を含有する溶液は、レジストの剥離液に用いることができるので、この下層膜は、レジスト剥離液によって、低誘電体層を侵襲

することなく、容易に剥離することができる。また、この下層膜は、ポイズニング現象によるレジストパターンのパターン劣化を抑止することができる。

#### 【0024】

このように、本発明者らは、「所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させた下層膜材料」から形成した多層レジスト用下層膜は、ホトレジスト現像工程において通常用いられる 2.38 wt % TMAH 現像液に耐性が高いので、上層レジスト膜の現像時に劣化することなく、さらに、ホトレジスト剥離液にて容易に除去できるので、工程を簡略化できるばかりでなく、除去処理によって基板の誘電体層を劣化することもないことを、知見するに至った。また、ポイズニング現象によるレジストパターン不良を防止し得ることも、知見することができた。

#### 【0025】

すなわち、本発明にかかる多層レジストプロセス用下層膜形成材料は、基板上に配線層を高い精度で形成するための最終パターンとなる下層膜と中間層膜とホトレジスト上層膜とを少なくとも有してなるリソグラフィー用多層レジストを構成する前記下層膜の形成材料であって、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする。

#### 【0026】

また、本発明に係る配線形成方法は、基板上に、前記多層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いて、下層膜を形成する下層膜形成工程と、前記下層膜上にシリコン酸化膜材料を用いて中間層膜を形成する中間層膜形成工程と、前記中間層膜上にホトレジスト上層膜を形成し、このホトレジスト上層膜に露光および現像処理を施して、所定のレジストパターンを形成する上層レジストパターン形成工程と、前記上層レジストパターンに覆われていない前記中間層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する中間層パターン形成工程と、前記中間層レジストパターンをマスクとして該マスクに覆われていない前記下層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する下層パターン形成工程と、前記下層パターンをマ





中、 $R_1$ および $R_2$ は1価の有機基)が好ましい。

【0031】

前記有機基 $R_1$ としては、炭素原子数1～10のアルキル基、あるいはヒドロキシアルキル基のなかから選ばれる1種が好ましい。

【0032】

また、前記有機基 $R_2$ としては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンの中から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0033】

さらに、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、前述のいずれかの樹脂成分と、アクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂を用いてもよい。

【0034】

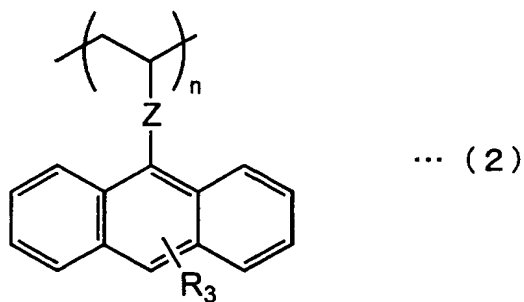
樹脂成分として、前記共重合体あるいは混合樹脂を用いる場合、その重合比あるいは混合比は、2.38wt% TMAH現像液に対する耐性があり、レジスト剥離液にて除去できるという効果を維持できる範囲にあれば、特に限定されない。

【0035】

さらにまた、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、

前述のいずれかの樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂に対して、下記一般式(2)

【化4】



(式中、 $n$ は1以上の整数を表し、 $R_3$ は水素原子、フッ素原子、水酸基、カルボキシ基、炭素原子数1～5のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも1種であり、 $Z$ は炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖である。)

で表される繰り返し単位を共重合させた共重合体もしくは前記一般式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂化合物を混合させた混合樹脂からなる樹脂成分を用いてもよい。

#### 【0036】

前記一般式(2)の誘導体を用いて共重合体を調製し、その共重合体を樹脂成分として下層膜材料を構成すれば、樹脂成分のユニットにアントラセンが含まれることになり、このアントラセンは、特にKrFエキシマレーザを用いたリソグラフィにおいて吸収特性が高く、好ましい。

#### 【0037】

本発明の下層膜形成材料に用いる溶媒としては、従来の下層膜形成材料に用いられるものであれば、特に制限することなく用いることができる。

#### 【0038】

具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1, 1, 1-トリメチルアセトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのよ

うな環状エーテル類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；等を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0039】

また、本発明に係る下層膜形成材料には、架橋剤が含まれていてもよく、そのような架橋剤は、本発明に用いる樹脂成分を架橋させることができれば特に限定するものではないが、アミノ基および／またはイミノ基を有する含窒素化合物であって、この含窒素化合物中に存在する全てのアミノ基および／またはイミノ基において、少なくとも2つの水素原子がヒドロキシアシル基および／またはアルコキシアシル基で置換された含窒素化合物が好ましい。

#### 【0040】

前記置換基の数は、含窒素化合物中、2以上、実質的には6以下とされる。

#### 【0041】

具体的には、例えば、メラミン系化合物、尿素系化合物、グアニミン系化合物、アセトグアニミン系化合物、ベンゾグアニミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクジニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等において、アミノ基および／またはイミノ基の2つ以上の水素原子が、メチロール基またはアルコキシメチル基あるいはその両方で置換された化合物等を挙げることができる。

**【0042】**

これらの含窒素化合物は、例えば、上記メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等を、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等と反応させてアルコキシル化することにより、得ることができる。

**【0043】**

また、前記架橋剤として、前記ヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基と、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いれば、レジストパターン下部の形状改善（フッティングの防止）効果が得られるので、好ましい。

**【0044】**

前記モノヒドロキシモノカルボン酸としては、水酸基とカルボキシル基が、同一の炭素原子、または隣接する二つの炭素原子のそれぞれに結合しているものが、フッティング防止の点から好ましい。

**【0045】**

また、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いる場合は、縮合前の架橋剤 1 モルに対して、0.01～6 モル、好ましくは 0.1～5 モルの割合で、モノヒドロキシカルボン酸を縮合反応して得られる反応物を用いることが、フッティング防止効果を得る点から好ましい。この縮合反応は慣用の方法によって行うことができる。

**【0046】**

なお、本発明において、前記架橋剤は、1 種で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

**【0047】**

さらに、本発明に係る下層膜形成材料には、酸性化合物、界面活性剤を、必要に応じて、添加可能である。

## 【0048】

前記酸性化合物の添加効果は、フッティングの防止特性が向上する点にある。このような酸性化合物としては、硫黄含有酸残基を持つ無機酸、有機酸またはそれらのエステル等や、活性光線により酸を発生する化合物（酸発生剤、例えばオニウム塩）等を挙げることができる。この酸性化合物の配合量は、全固形分100質量部に対して0.01～30質量部、好ましくは0.1～20質量部である。下限値未満では添加効果が得られず、上限値を超えるとレジストパターン下部にくい込みを生じるおそれが出てくる。

## 【0049】

前記界面活性剤の添加効果は、下層膜材料の塗布性の向上である。このような界面活性剤としては、例えば、サーフロンSC-103、SR-100（以上、旭硝子株式会社製）、EF-351（東北肥料株式会社製）、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176（以上、住友3M株式会社製）、メガファックR-08（大日本インキ株式会社製）等のフッ素系界面活性剤、を挙げることができる。

## 【0050】

この界面活性剤の添加量は、好ましくは、下層膜材料中の全固形分の200ppm未満の範囲で設定する。

## 【0051】

次に、本発明に係る配線形成方法を、図1（a）～（d）および図2（e）～（h）を参照しつつ、さらに詳しく説明する。本発明の配線形成方法では、まず、

図1（a）に示すように、シリコンウェハなどの基板1a上に誘電体層1bが積層されてなる半導体基板1上に、前記本発明の多層レジスト下層膜形成材料を用いて、厚膜のレジスト下層膜2を形成する（下層膜形成工程（a））。

次に、図1（b）に示すように、前記下層膜2上にスピニングガラス材料を用いて中間層膜3を形成する（中間層膜形成工程（b））。

次に、図1（c）に示すように、前記中間層膜3上にホトレジスト材料からな

るレジスト上層膜 4 を形成し、このレジスト上層膜 4 に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターン 5 を形成する（上層レジストパターン形成工程（c））。

次に、図 1（d）に示すように、前記上層レジストパターン 5 をマスクとして前記中間層膜 3 をドライエッチングにより加工して、中間層パターン 6 を形成する（中間層パターン形成工程（d））。

次に、図 2（e）に示すように、前記中間層パターン 6 をマスクとして前記下層膜 2 をドライエッチングにより加工して、下層パターン 7 を形成する（下層パターン形成工程（e））。

次に、図 2（f）に示すように、前記下層パターン 7 をマスクとして、前記基板 1 の誘電体層 1b をエッチングして所定の配線パターン 8 を形成する（配線パターン形成工程（f））。

その後、図 2（g）に示すように、前記配線パターン 6 の形成後の基板 1 上に残留する前記下層レジストパターン 7 をホトレジスト剥離液により除去する（レジストパターン除去工程（g））。

最後に、図 2（h）に示すように、前記配線パターン 8 に、導体材料を気相法により堆積させるか、あるいは導体材料を埋め込むことによって、配線層 9 を形成する（配線層形成工程（h））。

### 【0052】

本発明の配線形成方法は、これら工程（a）～（g）を少なくとも含むことを特徴とするものである。なお、この方法の説明では、もっとも簡単な配線構造を想定したが、多層の配線層からなり、各上下の配線層がビア配線により電氣的に接続されている構造の多層配線構造にももちろん適用できる。本願発明方法の構成は、必要最小限の工程を示したものである。さらに、この方法は、いわゆるダマシンプロセスを想定したものであるが、多層構造を得る場合には、必然的にデュアルダマシンプロセスが採用されることになる。このデュアルダマシンプロセスは、トレンチと呼称される配線溝とビアホールとを連続して形成することが特徴であり、形成順序は、トレンチを先に形成し、続いてビアホールを形成する場合と、逆にビアホールを先に形成し、続いてトレンチを形成する場合とがある。

本発明は、そのどちらにも適用可能である。

【0053】

前記構成の配線形成方法において、前記下層パターン除去工程（g）に用いられる前記ホトレジスト剥離液は、少なくとも水溶性アミン、および第4級アンモニウム水酸化物の中から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも好ましく用いられるのは、第4級アンモニウム水酸化物を含有するホトレジスト剥離液である。

【0054】

前記水溶性アミンとしては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0055】

このようなアミン系剥離液を含有する系の剥離剤には、さらに非アミン系水溶性有機溶剤、水、防食剤、界面活性剤等が配合されてもよい。

【0056】

前記非アミン系水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリ

コールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0057】

また、本発明方法において、前記下層膜の剥離処理に先立って、オゾン水および/または過酸化水素水に接触させる工程を設けても良い。オゾン水は純水中にオゾンガスをバブリング等の手段により溶解させたものを用いるのが好ましい。また、オゾン含有濃度は1ppm以上から飽和濃度の間で用いればよく、過酸化水素水は濃度0.1～60質量%の水溶液で用いればよい。接触の方法としては、浸漬法、パドル法、シャワー法等が挙げられる。こうした前処理を行うことにより、レジスト下層膜およびレジスト上層膜の除去性能を向上させることができる。

#### 【0058】

本発明方法において、レジスト上層膜を形成するためのホトレジスト組成物としては、KrF、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザ、あるいは電子線用に慣用されるホトレジスト材料を、常法により用いることができる。

#### 【0059】

また、本発明方法において、露光、現像処理は、通常のリソグラフィーで常用のプロセスを用いることができる。

#### 【0060】

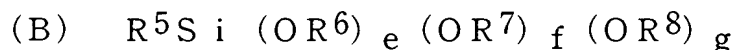
前記中間層を形成するためのシリコン酸化膜材料としては、各種ケイ素含有ポリマーを用いることができる。中でもスピノングラス材料を好適に用いることができる。このようなスピノングラス材料としては、



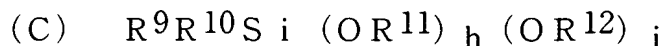
(式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～4のアル



キル基またはフェニル基、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ , および  $d$  は、 $0 \leq a \leq 4$ ,  $0 \leq b \leq 4$ ,  $0 \leq c \leq 4$ ,  $0 \leq d \leq 4$  であって、かつ  $a + b + c + d = 4$  の条件を満たす整数である。) で表される化合物、



(式中、 $R^5$  は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $R^6$ ,  $R^7$ , および  $R^8$  は、それぞれ炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはフェニル基、 $e$ ,  $f$ , および  $g$  は、 $0 \leq e \leq 3$ ,  $0 \leq f \leq 3$ ,  $0 \leq g \leq 3$  であって、かつ  $e + f + g = 3$  の条件を満たす整数である。) で表される化合物、および



(式中、 $R^9$  および  $R^{10}$  は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、それぞれ炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはフェニル基、 $h$  および  $i$  は、 $0 \leq h \leq 2$ ,  $0 \leq i \leq 2$  であって、かつ  $h + i = 2$  の条件を満たす整数である。) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を水の存在下で酸の作用により加水分解させたものである。

### 【0061】

前記 (A) の化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシプロポキシモノブトキシシランなどのテトラアルコキシシランまたはそ

これらのオリゴマーが挙げられ、なかでもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランまたはそれらのオリゴマーが好ましい。

#### 【0062】

また、前記(B)の化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリフェニルオキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシランなどが挙げられ、なかでもトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

#### 【0063】

さらに、前記 (C) の化合物としては、例えば、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシフェニルオキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシランなどが挙げられ、なかでもジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシランが好ましい。

【0064】

中間層であるスピノングラス材料をドライエッチングするエッチングガスとしては、フルオロカーボン系ガスを主成分とするガスが用いられる。

【0065】

また、本発明の下層膜材料をドライエッチングするエッチングガスとしては、酸素系ガスを主成分とするガスが用いられる。

【0066】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明する例示にすぎず、本発明をなんら限定するものではない。

【0067】

(実施例 1～4)

下層膜形成材料として、次の (A)、(B)、(C)、および (D) の樹脂組成物を調製した。

【0068】

(A) p-スチレンスルホン酸エチルからなる樹脂成分を、 $\gamma$ -ブチロラクトン／乳酸エチル (2:8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 wt % に調整した樹脂組成物。

【0069】

(B) p-スチレンスルホン酸エチル：ヒドロキシエチルアクリレート (= 5:5) からなる樹脂成分と、該樹脂成分量の 20 wt % 相当量のサイメル 1172 (三井サイアナミッド社製テトラメチロールグリコールウリル) とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 wt % に調整した樹脂組成物。

【0070】

(C) p-スチレンスルホン酸エチル：9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (= 5:5) からなる樹脂成分を、 $\gamma$ -ブチロラクトン／乳酸エチル (2:8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 wt % に調整した樹脂組成物。

【0071】

(D) p-スチレンスルホン酸エチル：ヒドロキシエチルアクリレート：9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (= 4:3:3) からなる樹脂成分と

、該樹脂の 20 wt % 相当量のサイメル 1172（三井サイアナミッド株式会社製テトラメチロールグリコールウリル）と、前記 2 種の固形分量の 1000 ppm 相当量のメガファック R08（大日本インキ株式会社製フッ素系界面活性剤）とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 wt % に調整した樹脂組成物。

#### 【0072】

一方、図 3（a）に示すように、表面に銅配線層 11 を形成した基板 12 上に、第 1 層として SiN 膜からなる第 1 バリア層 13 を形成し、第 2 層として低誘電体材料（東京応化工業株式会社製：商品名 OCD-T12）からなる第 1 低誘電体層 14 を形成し、第 3 層として SiN 膜からなる第 2 バリア層 15 を形成し、さらに第 4 層として低誘電体材料（東京応化工業株式会社製：商品名 OCD-T12）からなる第 2 低誘電体層 16 を形成した。

#### 【0073】

次に、図 3（b）に示すように、前記第 2 低誘電体層 16 の上にホトレジスト層 17 を形成し、このホトレジスト層 17 をリソグラフィー法により加工してレジストパターン 18 を得た。得られたレジストパターン 18 をマスクとして、前記第 1～4 層を貫通して前記銅配線層 11 に連通するビアホール 19 を形成した。ビアホール 19 の形成後、レジストパターン 18 を除去した。

#### 【0074】

図 3（c）に示すように、前記ビアホール 19 を形成し、レジストパターン 18 を除去した後の前記第 2 低誘電体層 16 の上に、前述の（A）（B）（C）（D）の樹脂組成物を、それぞれ、塗布するとともに、前記ビアホールを埋め込み、その後、200℃にて 90 秒間加熱処理し、前記第 2 低誘電体層の上に膜厚 3000 Å の下層膜 20 を形成した。この下層膜 20 の上に、スピンオンガラス材料を主成分とする樹脂組成物を塗布して膜厚 150 Å の中間層膜 21 を形成した。さらに、この中間層膜 21 の上に、ホトレジスト組成物（東京応化工業株式会社製：商品名 TarF-P6071）を塗布し、120℃で 90 秒間加熱処理して膜厚 400 nm の上層膜 22 を形成した。次に、前記上層膜 22 を露光し、露光後加熱（120℃、90 秒間）を施し、現像処理して、トレンチ形成用の上層

レジストパターン 23 を形成した。

#### 【0075】

前記上層レジストパターン 23 をマスクとして、フルオロカーボン系エッチングガスを用いて、前記中間層膜 21 を加工して中間層膜パターンを得た。続いて、前記中間層膜パターンをマスクとして、酸素系エッチングガスを用いて、図 3 (d) に示すように、前記下層膜 20 を加工して下層膜パターン 24 を形成し、前記中間層レジストパターンを除去することによって、トレンチを形成するための最終レジストパターンを得た。この時点で、基板表面を走査型電子顕微鏡にて観察したが、ポイズニングの悪影響によるレジストパターンのパターン不良はなく、トレンチを構成する低誘電体層のダメージも見られなかった。

#### 【0076】

通常の配線層形成プロセスでは、引き続いて、前記最終レジストパターン（下層レジストパターン）をマスクとして、前記第 2 の低誘電体層 16 のエッチングを行って、図 3 (e) に示すように、深さが前記第 2 のバリア層 15 に至る所定のパターンのトレンチ 25 を形成する。その後、銅を前記ビアホール 19 とトレンチ 25 とに埋め込むことによって、多層配線構造を形成する。

#### 【0077】

本実施例では、前記最終レジストパターン 24 を得たところで、パターニングに不良が発生していることが確認されたという状況を想定して、リワークのためのレジストパターンの除去プロセスを以下のように実行した。

#### 【0078】

100℃に調整したジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶剤（混合比＝7：3）からなるホトレジスト剥離液中に、前記下層レジストパターン 24 を有する基板を 20 分間浸漬し、レジストパターンの剥離処理を行った。剥離処理後、基板表面を走査型顕微鏡にて観察したが、下層膜材料として前記樹脂組成物（A）から（D）のいずれを用いた場合でも、レジストパターンの残留物は存在せず、レジストパターンの剥離除去が確実に行われていることを確認できた。また、レジストパターン剥離処理による低誘電体層 16 へのダメージも観察されなかった。

**【0079】****(実施例 5)**

前記 (C) の樹脂組成物において、その樹脂成分量の 3 w t % 相当量の「光酸発生剤である T P S - 1 0 9 (緑化学株式会社製)」を追加配合して、新たな樹脂組成物 (C 2) を調製した。この樹脂組成物 (C 2) を用いた以外は前記実施例 1 と全く同様の手法にてレジストパターンを形成した。その結果、寸法制御性に優れた矩形のレジストパターンを得ることができ、低誘電体層からのポイズニングの影響が本発明の下層膜材料により抑止できていることが確認された。また、レジストパターン剥離処理を行った後に低誘電体層表面を走査型顕微鏡により観察したが、剥離除去処理後の基板表面には、レジストパターンの残留物は見られず、除去が十分に行われていることが確認された。さらに、低誘電体層へのダメージもなかった。

**【0080】****(比較例 1)**

ヘキサメトキシメチル化メラミンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解してなる樹脂組成物から、下層膜材料を構成し、下層パターンの除去を O<sub>2</sub> プラズマアッシング処理により行ったこと以外は、前記実施例と同様の操作にて、レジストパターンの形成、およびその剥離除去を行った。その結果、トレンチ形成用ホトレジストパターンにポイズニングが発生し、パターン像が形成できない部分が発生した。さらに、パターンの O<sub>2</sub> プラズマアッシングによる剥離処理により低誘電体層に深刻なダメージが発生していた。

**【0081】****(比較例 2)**

前記比較例 1 において、下層パターンの除去を、前記実施例で用いたホトレジスト剥離液により行った。結果として、パターンの除去はできなかった。

**【0082】****【発明の効果】**

以上説明したように、本発明の多層レジストプロセス用下層膜形成材料は、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じ

る置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。かかる構成において、前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式（1）

【化5】



（式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。）

で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0083】

係る構成によって、本発明は、以下の効果を得ることができる。

（1） 本発明の下層膜は、ホトレジスト剥離液により除去可能であるため、誘電率（k）が3.0以下の低誘電体材料のようなO<sub>2</sub>アッシングプラズマ耐性が低い材料を積層した半導体基板におけるリソグラフィープロセスに用いる下層膜材料として、好適である。

（2） また、リソグラフィーの不良により基板を回収する必要性が生じた場合、基板にダメージを与えることの少ないウェット処理により下層膜を容易に除去できるので、基板回収のリワーク処理を確実にかつ容易に行うことができる。その結果、O<sub>2</sub>プラズマアッシングを用いた場合に生じるような、シリコン含有レジストの変質による難溶化、下層膜の難溶化等により基板再生処理が困難になる事態を、回避することができる。

（3） さらに、多層レジストの下層膜と、デュアルダマシンプロセスにおける埋込材とを兼用させれば、低誘電体層にデュアルダマシン構造を形成する場合に発生しやすいポイズニング現象によるレジストパターンの劣化を防止ないしは抑止することができる。



**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

本発明の多層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いた配線形成方法を説明するためのもので、(a)～(d)はリソグラフィーを用いた配線形成の前半の工程図である。

**【図 2】**

本発明の多層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いた配線形成方法を説明するためのもので、(e)～(f)は、図 1 (d)に続く、リソグラフィーを用いた配線形成の後半の工程図である。

**【図 3】**

本発明の多層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いた配線形成方法をデュアルダマシン構造形成に適用した実施例を説明するためのもので、(a)～(e)はデュアルダマシン構造が形成されるまでの工程図である。

**【符号の説明】**

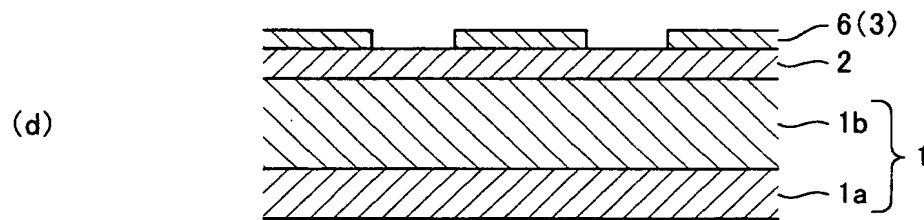
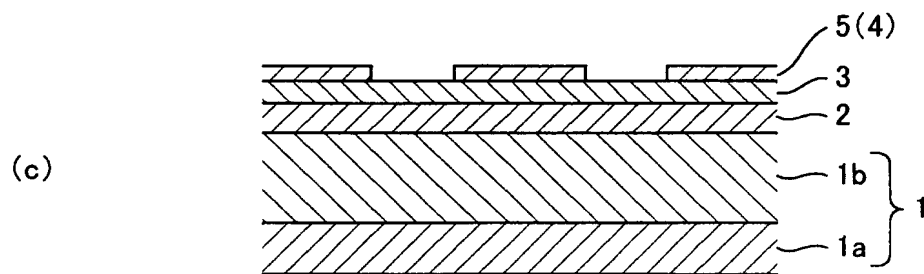
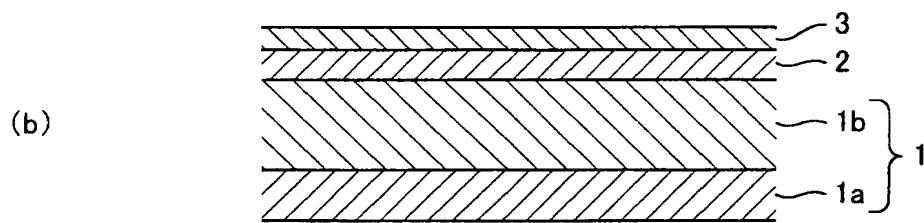
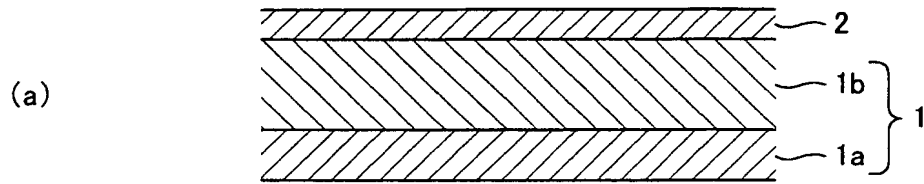
- 1 半導体基板
- 1 a 基板
- 1 b 誘電体層
- 2 下層膜
- 3 中間層膜
- 4 レジスト上層膜
- 5 上層レジストパターン
- 6 中間層パターン
- 7 下層パターン
- 8 配線パターン
- 9 配線層
- 1 1 配線層
- 1 2 基板
- 1 3 第 1 のエッチングストッパ層
- 1 4 第 1 の低誘電体層

- 1 5 第 2 のエッチングストッパ層
- 1 6 第 2 の低誘電体層
- 1 7 ホトレジスト層
- 1 8 レジストパターン
- 1 9 ビアホール
- 2 0 下層膜
- 2 1 中間層膜
- 2 2 レジスト上層膜
- 2 3 上層レジストパターン
- 2 4 下層パターン
- 2 5 トレンチ

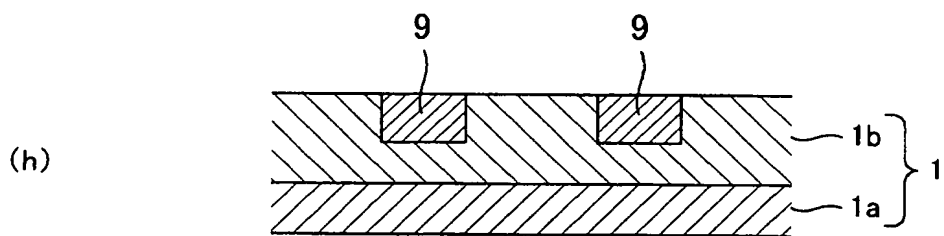
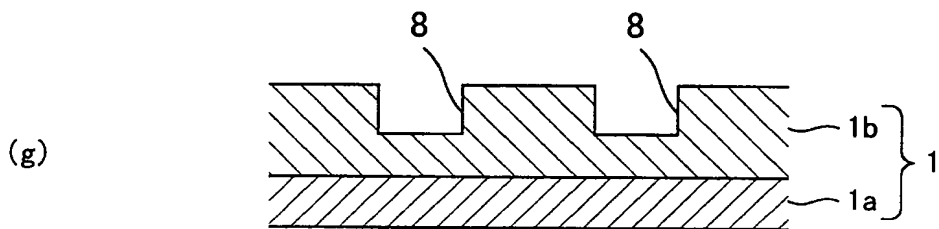
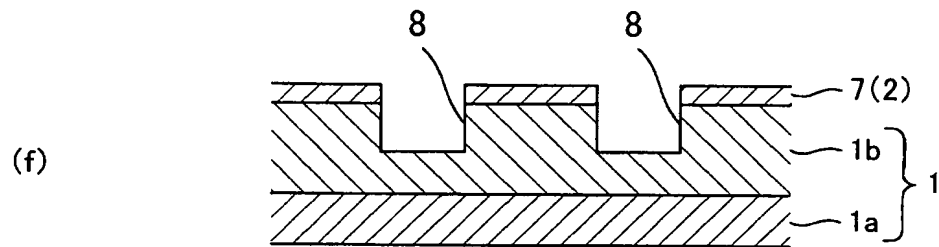
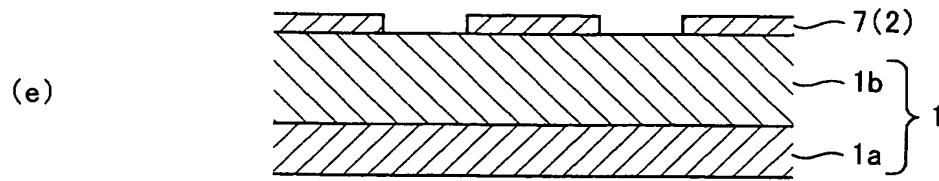
【書類名】

図面

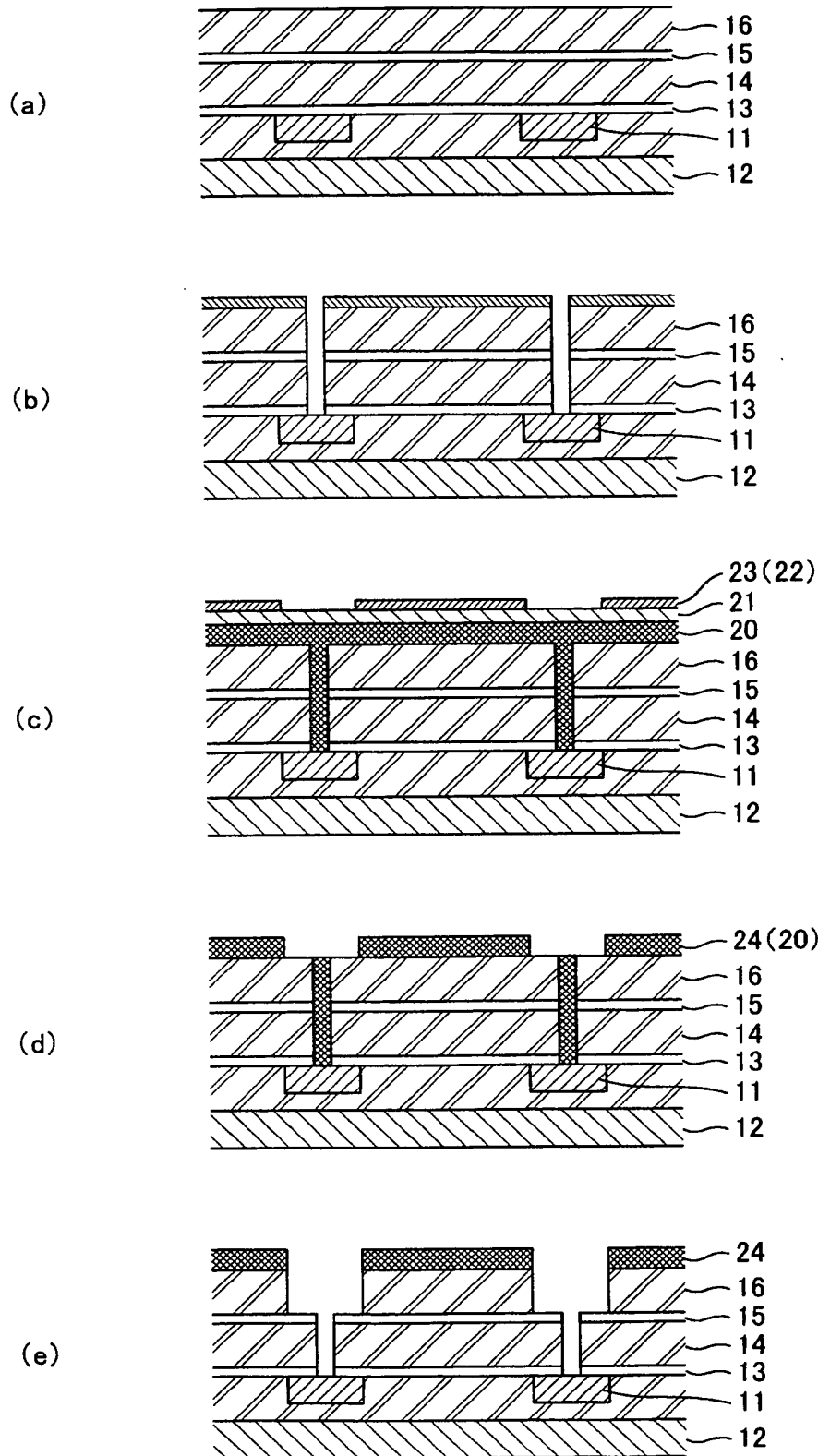
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ホトレジスト現像液に対する耐性に優れ、使用後の除去をホトレジスト剥離液にて行うことができ、基板のリワーク処理も容易とする多層レジストプロセス用下層膜材料と、この下層膜材料を用いた配線形成方法を提供する。

【解決手段】 所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させて多層レジストプロセス用下層膜材料を構成する。前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式(1)

【化1】



(式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 2 - 3 4 3 8 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社